

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-121394

(43)Date of publication of application : 23.04.2002

(51)Int.Cl.

C08L101/00

C08K 3/00

C08K 5/49

(21)Application number : 2000-312792

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 13.10.2000

(72)Inventor : WAKIZAKA YASUHIRO  
MATSUI TOSHIYASU  
UCHIDA DAISUKE

## (54) CURABLE COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a curable composition which exhibits good flame retardance without halogen and excels in electrical insulating properties and can form an electric insulating layer having a low permittivity, and a multilayer circuit substrate to be obtained by using the same.

**SOLUTION:** Needle-like melamine polyphosphate particles having an average major diameter of 20  $\mu$ m are dispersed in a mixed solvent of xylene and cyclopentanone and pulverized in a bead mill to obtain melamine polyphosphate particles having an average major diameter of the primary particle of 0.01-5  $\mu$ m, an average aspect ratio of 5 and, at the same time, 10% particles having a major diameter of >10  $\mu$ m. A curable composition comprising these particles, an insulating resin such as an alicyclic olefin polymer and an aromatic polyether polymer, a nitrogen based curing agent such as 1,3-diallyl-5-glycidyl isocyanurate, and an ultraviolet absorber such as 2-[2-hydroxy-3,5-bis(4,4'-dimethylbenzyl)phenyl] benzotriazole is obtained, and this composition is formed into a film by solution casting, and the film thus obtained is laminated on an internal layer substrate and cured to obtain a multilayer circuit substrate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-121394

(P2002-121394A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

4 J 0 0 2

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

5/49

5/49

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-312792 (P2000-312792)

(22) 出願日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 脇坂 康寿

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 松井 利又

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 内田 大輔

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲン不含で良好な難燃性を示し、電気絶縁性に優れ、低誘電率の電気絶縁層を形成できる硬化性組成物及びこれを用いて得られる多層回路基板を提供する。

【解決手段】 平均長径20  $\mu$ mの針条のポリりん酸メラミン塩の粒子を、キシレン及びシクロペンタノンからなる混合溶媒に分散し、ビーズミルで粉砕し、一次粒子の平均長径が0.01~5  $\mu$ mで、平均アスペクト比が5以下で、且つ長径10  $\mu$ mを超える粒子が10%以下のポリりん酸メラミン塩の粒子を得る。この粒子と、脂環式オレフィン重合体や芳香族ポリエーテル重合体のごとき絶縁性樹脂と、1,3-ジアリル-5-グリシジルイソシアヌレートのごとき窒素系硬化剤と、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾールのごとき紫外線吸収剤と、を含有する硬化性組成物を得、これを溶液キャスト法でフィルムに形成し、このフィルムを内層基板の上に積層し、硬化させて多層回路基板を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁性樹脂、及び一次粒子の平均長径が0.01～5 $\mu$ mで、アスペクト比が5以下で、且つ長径10 $\mu$ mを超える粒子数が10%以下である非ハロゲン系難燃剤を含有する硬化性組成物。

【請求項2】 難燃剤が、塩基性含窒素化合物とりん酸との塩からなる粒子である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 絶縁性樹脂が、脂環式オレフィン重合体、芳香族ポリエーテル又はエポキシ樹脂である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項4】 請求項1～3記載の硬化性組成物を硬化してなる電気絶縁層が積層されてなる多層回路基板。

【請求項5】 一次粒子の平均長径が0.01～5 $\mu$ mで、アスペクト比が5以下で、且つ長径10 $\mu$ mを超える粒子数が10%以下であり、塩基性含窒素化合物とりん酸との塩からなる粒子。

【請求項6】 塩基性含窒素化合物とりん酸との塩を、極性溶媒と非極性溶媒とからなる混合溶媒中で、湿式粉碎することを含む請求項5記載の粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化性組成物及び多層回路基板に関し、さらに詳しくは、ハロゲン不含で良好な難燃性を示し、電気絶縁性に優れ、低誘電率の電気絶縁層を形成できる硬化性組成物及びこれを用いて得られる多層回路基板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化、多機能化に伴って、電子機器に用いられている回路基板もより高密度化が要求されるようになってきている。回路基板の高密度化の一般的手法として、回路基板を多層化することが良く知られている。多層回路基板は、通常、電気絶縁層(1)と、その表面に形成された導電体回路(1)とからなる内層基板上に、電気絶縁層(2)を積層し、該電気絶縁層(2)の上に導電体回路(2)を形成することによって、さらに必要に応じて電気絶縁層と導電体回路とを数段積層することによって得られる。

【0003】上記のように、多層高密度に配線を形成すると、基板自体や電子素子自体が発熱するようになる。また、使用済みの基板は焼却されることが多い。電気絶縁層には、例えば、特開平2-255848号公報に開示されているようなハロゲン系難燃剤が配合された材料が使用され、これによって難燃性を付与してきた。ハロゲン系難燃剤を配合した材料は、燃焼時にハロゲン系の有害物質が発生する。地球規模の環境破壊、温暖化などの問題がクローズアップされるようになって、ハロゲン系難燃剤の使用が規制されるようになってきた。このため、ハロゲン系有害物質が発生せずに、従来と同等以上の難燃性を有する材料が要望されてきている。

【0004】非ハロゲン系難燃剤として、塩基性含窒素化合物とりん酸との塩のごときりん系難燃剤が知られている。通常塩基性含窒素化合物とりん酸との塩は、塩基性含窒素化合物とりん酸と縮合剤の存在下に反応させ、次いで焼成することによって得られる。得られた塩は針状あるいは繊維状粒子である。しかし、りん系難燃剤はハロゲン系難燃剤にくらべ一般に難燃性に劣り、多層回路基板の絶縁層の難燃性を十分に高めることができていなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ハロゲン不含で良好な難燃性を示し、電気絶縁性に優れ、低誘電率の電気絶縁層を形成できる硬化性組成物及びこれを用いて得られる多層回路基板を提供することにある。本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究をした結果、絶縁性樹脂及び特定形状の非ハロゲン系難燃剤を含有する硬化性組成物を硬化してなる電気絶縁層を多層回路基板に用いることによって、上記目的を達成できることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに到った。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、絶縁性樹脂、及び一次粒子の長径が0.01～5 $\mu$ mでアスペクト比が5以下で且つ長径10 $\mu$ mを超える粒子数が10%以下である非ハロゲン系難燃剤を含有する硬化性組成物が提供され、該硬化性組成物を硬化してなる電気絶縁層が積層されてなる多層回路基板が提供される。また、本発明によれば、前記硬化性組成物の好適な難燃剤として、一次粒子の平均長径が0.01～5 $\mu$ mで、平均アスペクト比が5以下で、且つ長径10 $\mu$ mを超える粒子数が10%以下であり、塩基性含窒素化合物とりん酸との塩からなる粒子が提供され、さらに塩基性含窒素化合物とりん酸との塩を、極性溶媒と非極性溶媒とからなる混合溶媒中で、湿式粉碎することを含む、塩基性含窒素化合物とりん酸との塩からなる粒子の製造方法が提供される。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の硬化性組成物は、絶縁性樹脂及び非ハロゲン系難燃剤を含有するものである。本発明に用いる絶縁性樹脂は、電気絶縁層を形成するために使用されている公知の絶縁性樹脂を含有するものである。該樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイソシアネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニルエーテル樹脂、脂環式オレフィン重合体などが挙げられる。

【0008】硬化性組成物の好適な態様は、絶縁性樹脂として脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル重合体を含有するもの、特に好適には脂環式オレフィン重合体を含有するものである。硬化性組成物を構成する



4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>]ードデカ-3-エン、  
 8-ビニル-テトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>]ードデカ-3-エン、8-プロペニル-テ  
 ラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>]ードデ  
 カ-3-エン、8-メトキシカルボニル-テトラシクロ  
 [4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>]ードデカ-3-  
 エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシ  
 クロ[4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>]ードデカ-  
 3-エン、8-ヒドロキシメチル-テトラシクロ[4,  
 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>]ードデカ-3-エン、  
 8-カルボキシ-テトラシクロ[4, 4, 0,  
 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>]ードデカ-3-エン、  
 【0017】8-シクロペンチル-テトラシクロ[4,  
 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>]ードデカ-3-エン、  
 8-シクロヘキシル-テトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>,  
 1<sup>7, 10</sup>]ードデカ-3-エン、8-シクロ  
 ヘキセニル-テトラシクロ[4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>]  
 ードデカ-3-エン、8-フェニル-テトラ  
 シクロ[4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>]ードデカ  
 -3-エン、ペンタシクロ[6, 5, 1, 1<sup>3, 6</sup>, 0  
 2, 7, 0<sup>9, 13</sup>]ペンタデカ-3, 10-ジエン、  
 ペンタシクロ[7, 4, 0, 1<sup>3, 6</sup>, 1<sup>10, 13</sup>,  
 0<sup>2, 7</sup>]ーペンタデカ-4, 11-ジエン、テトラシ  
 クロ[6, 5, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 0<sup>8, 13</sup>]トリデカ-  
 3, 8, 10, 12-テトラエン、テトラシクロ[6,  
 6, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>8, 13</sup>]テトラデカ-3, 8,  
 10, 12-テトラエンのごときノルボルネン系単量  
 体；

【0018】シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘ  
 キセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチル  
 シクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シク  
 ロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テ  
 ラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデン、シクロ  
 ヘプテンのごとき単環のシクロアルケン；ビニルシク  
 ロヘキセンやビニルシクロヘキサンのごときビニル系脂環  
 式炭化水素系単量体；シクロペンタジエン、シクロヘキ  
 サジエンのごとき脂環式共役ジエン系単量体；などが挙  
 げられる。芳香族オレフィンとしては、スチレン、 $\alpha$ -  
 メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。  
 脂環式オレフィン及び／又は芳香族オレフィンは、それ  
 ぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いるこ  
 とができる。

【0019】脂環式オレフィン重合体は、前記脂環式オ  
 レフィン及び／又は芳香族オレフィンと、これらと共重  
 合可能な単量体とを共重合して得られるものであっても  
 よい。脂環式オレフィン又は芳香族オレフィンと共重合  
 可能な単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブ  
 テン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-  
 ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-  
 ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1

ーヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-  
 ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセ  
 ン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デ  
 セン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデ  
 セン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数  
 2~20のエチレンまたは $\alpha$ -オレフィン；1, 4-ヘ  
 キサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-  
 メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン  
 などの非共役ジエン；プタジエン、イソプレンなどの共  
 役ジエン等が挙げられる。これらの単量体は、それぞれ  
 単独で、あるいは2種以上を組み合わせる使用すること  
 ができる。脂環式オレフィン又は／及び芳香族オレフィ  
 ンの重合方法及び必要に応じて行われる水素添加の方法  
 は、格別な制限はなく、公知の方法に従って行うことが  
 できる。

【0020】脂環式オレフィン重合体としては、例え  
 ば、ノルボルネン系単量体の開環重合体及びその水素添  
 加物、ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノルボルネ  
 ン系単量体とビニル化合物との付加重合体、単環シク  
 ロアルケン重合体、脂環式共役ジエン重合体、ビニル系脂  
 環式炭化水素重合体及びその水素添加物、芳香族オレフ  
 イン重合体の芳香環水素添加物などが挙げられる。これ  
 らの中でも、ノルボルネン系単量体の開環重合体及びそ  
 の水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノ  
 ルボルネン系単量体とビニル化合物との付加重合体、芳  
 香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物が好ましく、  
 特にノルボルネン系単量体の開環重合体の水素添加物が  
 好ましい。前記の脂環式オレフィン重合体は、それぞれ  
 単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることが  
 できる。

【0021】脂環式オレフィン重合体は、その分子量に  
 よって特に制限されない。脂環式オレフィン重合体の分  
 子量は、シクロヘキサンまたはトルエンを溶媒とするゲ  
 ルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測  
 定されるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)  
 で、通常1,000~1,000,000、好ましくは  
 5,000~500,000、より好ましくは10,0  
 00~250,000の範囲である。脂環式オレフィン  
 重合体の重量平均分子量(Mw)がこの範囲にあるとき  
 には、耐熱性、成形物表面の平滑性などがバランスされ  
 好適である。

【0022】脂環式オレフィン重合体の分子量分布は、  
 シクロヘキサンまたはトルエンを溶媒とするGPCで測  
 定される重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(M  
 n)との比(Mw/Mn)で、通常5以下、好ましくは  
 4以下、より好ましくは3以下である。上記の重量平均  
 分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)の範囲及  
 び測定法は、ノルボルネン系重合体に好適に適合する  
 が、それに限定されるものではない。また、上記方法で  
 重量平均分子量や分子量分布が測定できない脂環式オレ

フィン重合体の場合には、通常の溶融加工法により樹脂層を形成し得る程度の溶融粘度や重合度を有するものを使用することができる。脂環式オレフィン重合体のガラス転移温度は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50℃以上、好ましくは70℃以上、より好ましくは100℃以上、最も好ましくは125℃以上である。

【0023】硬化性組成物を構成する芳香族ポリエーテル重合体は、芳香環を有するポリエーテルであって、通常、2, 6-ジメチルフェノールや2, 6-ジフェニルフェノールのごとき2, 6-ジ置換フェノール類を銅(II)アミン錯体のごとき塩基性銅(II)塩の存在下で酸素と反応させて得ることができる。芳香族ポリエーテル重合体としては、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル等が挙げられる。これらのうち誘電率及び誘電正接が小さい変性ポリフェニレンエーテルが好適である。

【0024】本発明に用いる非ハロゲン系難燃剤は、ハロゲン元素を含まない難燃剤である。具体的には、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダのごときアンチモン化合物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硼酸亜鉛、スルファミン酸グアニジン、ジルコニウム化合物、モリブデン化合物、すず化合物のごときその他の無機難燃剤；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジメチルメチルホスフェート、トリアリルホスフェート、ジエチルビス(ヒドロキシエチル)アミノメチルホスフェート、トリアリルホスフェート、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィンオキシド、グリシジル- $\alpha$ -メチル- $\beta$ -ジ(ブトキシ)ホスフィニル・プロピオネート、ジブチルヒドロキシメチルホスフォネート、ジメチルメチルホスフォネート、芳香族縮合りん酸エステル、ジ(エトキシ-ビス(2-ヒドロキシエチル)-アミノメチルホスフェート、ジ(ポリオキシエチレン)-ヒドロキシメチル・ホスフォネート、ポリりん酸アンモニウム、ブチルピロホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ブトキシエチルアシッドホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、ジエチルフェニルホスフォネート、ジメチルフェニルホスフォネート、ジ(イソプロピル)N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメチルホスフォネート、ジブチルビス(2-ヒドロキシプロピル)ピロホスフォネート、フェニルホスフィン酸、

【0025】ポリりん酸メラミン塩、ポリリン酸メラミ

ン・メラム・メラム複塩、赤燐、りん酸グアニジン、りん酸グアニル尿素、ポリりん酸硫酸塩、ジフェニルりん酸エステル-2-プロピルアミド、ジフェニルりん酸エステル-2-ヒドロキシエチルアミド、ジフェニルりん酸エステル-ジ(2-ヒドロキシエチル)アミド、ジフェニルりん酸エステル-ジ(2-シアノエチル)アミド、ジフェニルりん酸エステル-p-ヒドロキシフェニルアミド、ジフェニルりん酸エステル-m-ヒドロキシフェニルアミド、ジフェニルりん酸エステル-シクロヘキシルアミド；フェニルりん酸エステル-ジN, N-フェニルメチルアミド、フェニルりん酸エステル-ジN-シクロヘキシルアミド、ジ(ブトキシ)ホスフィニル・プロピルアミド、りん・イオウ・酸素を含むポリ酸の1, 3, 5-トリアジン誘導体塩(特開平10-306082号等参照)のごときりん系難燃剤；などが挙げられる。これらのうち、塩基性含窒素化合物とりん酸との塩からなるものが好ましい。

【0026】本発明に用いる難燃剤は粒子形状をなしている。難燃剤の一次粒子の平均長径は、0.01~5  $\mu$ m、好ましくは0.05~3  $\mu$ mである。また難燃剤の平均アスペクト比(=平均長径/平均短径)は5以下、好ましくは3以下である。さらに、長径10  $\mu$ mを超える粒子数が10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは1%以下である。難燃剤の粒子形状が上記範囲を満たしている場合に、難燃性が高く、電気絶縁性にも優れた多層回路基板を得ることができる。本発明において難燃剤として好適に用いられる塩基性含窒素化合物とりん酸との塩は、通常、りん酸源となるオルトリン酸アンモニウム、オルトリン酸、縮合りん酸、無水りん酸、りん酸尿素及びこれらの混合物と、窒素源となるメラミン、ジシアニルアミド、グアニジン、グアニル尿素及びこれらの混合物とを、縮合剤としての尿素、リン酸尿素(これはりん酸源にもなる)およびこれらの混合物の存在下に、加熱縮合反応させ、次いで焼成することによって得られる。得られた粒子は、メディアン径が10  $\mu$ m以下ではあるが、針条あるいはひげ状をなしており、平均長径が10~20  $\mu$ m程度であり、長径10  $\mu$ mを超える粒子が20%以上存在し、本発明に適用できる粒子形状をなしていない。

【0027】そこで、本発明に適用できる粒子形状の粒子を製造するために、針条あるいはひげ状の塩基性含窒素化合物とりん酸との塩を、極性溶媒及び非極性溶媒からなる混合溶媒中で湿式粉碎する。ここで、極性溶媒は、ハロゲン基、カルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エステル基、アミノ基、アミド基などの極性基を有する有機溶媒である。例えばクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒などが挙げられる。これらのうちケトン

系溶媒が好ましい。非極性溶媒は、極性基を有しない炭化水素化合物である。例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素などが挙げられる。これらのうち芳香族炭化水素が好ましい。これらの非極性溶媒と極性溶媒の混合比は適宜選択できるが、重量比で、通常5：95～95：5、好ましくは10：90～90：10、より好ましくは20：80～80：20の範囲である。非極性溶媒の重量比が多すぎると粉碎時に含窒素化合物とりん酸との塩が凝集して所望の粒子形状にすることが困難になることがある。逆に非極性溶媒の重量比が少なすぎると二次凝集を起こしやすくなり絶縁性樹脂への分散が悪くなることもある。

【0028】混合溶媒中での粉碎は、従来から一般に行われている湿式粉碎法を採用することができる。湿式粉碎の具体例として、ビーズミル、ボールミルなどのメディア型粉碎機を用いた方法が挙げられる。また、粉碎の効率を高めるために分散剤を添加してもよい。

【0029】本発明の硬化性組成物には、所望に応じて、その他の成分を配合することができる。配合剤としては、前記絶縁性樹脂以外の樹脂、軟質重合体、紫外線吸収剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、老化防止剤、レベリング剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、乳剤、充填剤、硬化剤などが挙げられ、その配合割合は、本発明の目的を損ねない範囲で適宜選択される。

【0030】本発明の好適な硬化性組成物は、ピアホールやスルホールなどの孔を形成するときに使用されるレーザー光線の波長領域に吸収を持つ化合物を含有している。例えば、炭酸ガスレーザーに対してはシリカなどが用いられ、紫外線レーザー（例えばUV-YAGレーザーなど）に対しては紫外線吸収剤が用いられる。レーザー光線の波長領域に吸収を持つ化合物を含有する組成物を用いた場合にはレーザーによる孔形成が容易で、スミアの発生なども少なくなる。紫外線吸収剤の具体例としては、フェニルサリシレート、*p*-tert-ブチルフェニルサリシレート、*p*-オクチルフェニルサリシレートなどのサリチル酸系化合物；2，4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2，2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2，2'-ジヒドロキシ-4，4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス（2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾイルフェニル）メタンなどのベンゾフェノン系化合物；

【0031】2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3'，5'-ジtert-ブチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3'，5'-ジtert-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-〔2'-ヒドロキシ-3'-（3"，4"，5"，6"-テトラヒドロフタルイミドメチル）-5'-メチルフェニル〕ベンゾトリアゾール、2，2-メチレンビス〔4-（1，1，3，3-テトラメチルブチル）-6-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）フェノール〕、2-〔2-ヒドロキシ-3，5-ビス（ $\alpha$ ， $\alpha$ -ジメチルベンジル）フェニル〕ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系化合物；2，4-ジtert-ブチルフェニル-3'，5'-ジtert-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート系化合物；2-エチルヘキシル-2-シアノ-3，3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3，3'-ジフェニルアクリレートなどのシアノアクリレート系化合物；ビス（2，2，6，6-テトラメチルピペリジニル4）セバケートなどのヒンダードアミン系化合物；ニッケルビス（オクチルフェニル）サルファイド、〔2，2'-チオビス（4-tert-オクチルフェノラート）〕-*n*-ブチルアミンニッケルなどの有機金属化合物、酸化亜鉛、酸化すず、酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカ、クレーなどの無機化合物などが挙げられる。これらの中でも、ベンゾトリアゾール系化合物が環構造含有重合体との相溶性や加熱硬化時の安定性に優れる点から好ましい。紫外線吸収剤の量は、絶縁性樹脂100重量部に対して、通常0.1～30重量部、好ましくは1～10重量部である。

【0032】本発明の好適な硬化性組成物には硬化剤、特に窒素系硬化剤が含有される。窒素系硬化剤は窒素原子を含有する硬化剤である。窒素を含有するものであれば、イオン性硬化剤、ラジカル性硬化剤又はイオン性とラジカル性とを兼ね備えた硬化剤等のいずれでもよいが、絶縁抵抗性、耐熱性、耐薬品性、及び絶縁性樹脂との相溶性の観点でイオン性硬化剤が好ましい。さらに本発明に用いる、窒素系硬化剤にはハロゲン元素が含まれていないものが好ましい。

【0033】窒素系硬化剤としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどの脂肪族ポリアミン；ジアミノシクロヘキサン、3（4），8（9）-ビス（アミノメチル）トリシクロ〔5.2.1.0<sup>2,6</sup>〕デカン；1，3-（ジアミノメチル）シクロヘキサン、メンセンジアミン、イソホロンジアミンN-アミノエチルピペラジン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、ビス（4-アミノシクロ

ヘキシル)メタンなどの脂環族ポリアミン; 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン、メタキシシリレンジアミンなどの芳香族ポリアミン; ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-11、ナイロン-612、ナイロン-12、ナイロン-46、メトキシメチル化ポリアミド、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミドなどのポリアミド; ヘキサメチレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネートなどのイソシアネート; イソシアヌル酸;

【0034】トリアリルシアヌレート; 1-アリルイソシアヌレート、1, 3-ジアリルイソシアヌレート、1, 3-ジアリル-5-ベンジルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、1-アリル-3, 5-ジベンジルイソシアヌレート; 1-アリル-3, 5-ジグリシジルイソシアヌレート、1, 3-ジアリル-5-グリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレートなどのイソシアヌレートが挙げられる。これらのうち、ビニル基とエポキシ基とを含有する窒素系硬化剤が好ましく、特に1-アリル-3, 5-ジグリシジルイソシアヌレート、1, 3-ジアリル-5-グリシジルイソシアヌレートのごときビニル基とエポキシ基とを含有するハロゲン不含のイソシアヌレート系硬化剤が好ましい。

【0035】これらの窒素系硬化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合割合は、絶縁性樹脂100重量部に対して、通常5~150重量部、好ましくは15~110重量部、より好ましくは30~100重量部の範囲である。

【0036】過酸化物としては、例えば、ベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-(ペルオキシドベンゾエート)ヘキシン-3, 1, 4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペルsec-オクトエート、tert-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート及びtert-ブチルペルジエチルアセテート、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、1, 1-ビス

(tert-ブチルペルオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタン、tert-ブチルヒドロペルオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(tert-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、オクタノイルペルオキシド、イソブチルペルオキシド、ペルオキシジカーボネートなどが挙げられる。これら過酸化物のうち、ハロゲン元素を含有しないものが好ましい。過酸化物の量は、絶縁性樹脂100重量部に対して、通常0.1~40重量部、好ましくは1~20重量部である。過酸化物の量がこの範囲内にあるものが配線埋め込みなどの積層性に優れる。

【0037】上記窒素系硬化剤、リン系難燃剤及び必要に応じて過酸化物を含有する硬化性組成物は、難燃性、絶縁性及び密着性に優れ、しかも燃焼時にハロゲン系化合物などの有害物質を発生しないので、多層回路基板の絶縁層、半導体素子層間絶縁膜、ソルダーレジスト; 液晶表示装置のスペーサー、セル; 接着剤などとして利用できる。

【0038】また、配合剤として絶縁抵抗性及び耐剥離性を向上させるために、チオール化合物やシラン化合物が好ましい。チオール化合物又はシラン化合物の配合量は、絶縁性樹脂100重量部に対して、通常0.001~30重量部、好ましくは0.01~10重量部である。量が少なすぎると、絶縁抵抗性及び耐剥離性の向上効果が発揮されにくくなり、配合量が多すぎると、耐熱性及び耐薬品性が低下傾向になる。

【0039】本発明の多層回路基板は前記硬化性組成物を硬化してなる電気絶縁層が積層されてなるものである。多層回路基板は、一般に、内層基板と、電気絶縁層(2)と、その表面に形成された導電体回路層(2)とからなる。内層基板は電気絶縁層(1)と、その表面に形成された導電体回路層(1)とからなる。内層基板を構成する導電体回路層(1)は、導電性金属などの導電体により形成された電気回路であって、その回路構成などは通常の多層回路基板に用いられているものと同じものが使用できる。内層基板の具体例として、プリント配線基板、シリコンウェハー基板などが挙げられる。内層基板の厚みは、通常50 $\mu$ m~2mm、好ましくは60 $\mu$ m~1.6mm、より好ましくは100 $\mu$ m~1mmである。

【0040】内層基板を構成する電気絶縁層(1)の材料は電気絶縁性のものであれば特に限定されない。電気絶縁層(1)の材料として、例えば、脂環式オレフィン重合体、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、トリアジン樹脂、ポリフェニレンエーテルなどを含有する硬化性組成物を、硬化してなるものが挙げられる。また、内層基板



は、ガラス繊維、樹脂繊維などを強度向上のために含有させたものであってもよい。

【0041】内層基板上に前記硬化性組成物を積層する方法は、特に限定されず、例えば、前記の硬化性組成物の溶液又は分散液を内層基板上に塗布した後、溶媒を除去乾燥して硬化性組成物の塗布層を形成した後、該組成物を硬化させる方法；硬化性組成物をフィルム又はシートに成形し、そのシート又はフィルムを加熱圧着等により内層基板上に重ね合わせた後に、硬化することによって、電気絶縁層（2）を形成する方法が挙げられる。本発明においては後者のシートまたはフィルムを形成して電気絶縁層を形成する方法が好ましい。硬化性組成物をシート又はフィルムに成形する方法は特に限定されないが、本発明においては溶液キャスト法や溶融キャスト法で成形するのが好ましい。溶液キャスト法では、硬化性組成物の溶液又は分散液を支持体に塗布した後に、溶媒を乾燥除去する。

【0042】本発明の硬化性組成物を溶解又は分散させるために使用する溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素系溶媒；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒などを挙げることができる。これらの溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0043】これら溶媒のなかでも、微細配線への埋め込み性に優れ、気泡等を生じさせないものとして、芳香族炭化水素系溶媒や脂環式炭化水素系溶媒のごとき非極性溶媒と、ケトン系溶媒のごとき極性溶媒とを混合した混合溶媒が好ましい。これらの非極性溶媒と極性溶媒の混合比は適宜選択できるが、重量比で、通常5：95～95：5、好ましくは10：90～90：10、より好ましくは20：80～80：20の範囲である。

【0044】溶媒の使用量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、硬化性組成物の溶液又は分散液の固形分濃度が、通常5～70重量%、好ましくは10～65重量%、より好ましくは20～60重量%になる範囲である。硬化性組成物の溶媒中への分散又は溶解方法は、常法に従えばよく、例えば、攪拌子とマグネチックスターラーを使用した攪拌、高速ホモジナイザー、ディスペーション、遊星攪拌機、二軸攪拌機、ボールミル、三本ロールなどを使用した方法などで行うことができる。

【0045】溶液キャスト法に使用する支持体として、樹脂フィルムや金属箔などが挙げられる。樹脂フィルムとしては、通常、熱可塑性樹脂フィルムが用いられ、具体的には、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフ

ィルム、ポリカーボネイトフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアリレートフィルム、ナイロンフィルムなどが挙げられる。これら樹脂フィルムの中、耐熱性や耐薬品性、積層後の剥離性などの観点からポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等が好ましい。金属箔としては、例えば、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、クロム箔、金箔、銀箔などが挙げられる。導電性が良好で安価である点から、銅箔、特に電解銅箔や圧延銅箔が好適である。支持体の厚さは特に制限されないが、作業性等の観点から、通常1μm～150μm、好ましくは2μm～100μm、より好ましくは3～50μmである。

【0046】塗布方法として、ディップコート、ロールコート、カーテンコート、ダイコート、スリットコートなどの方法が挙げられる。また溶媒の除去乾燥の条件は、溶媒の種類により適宜選択され、乾燥温度は、通常20～300℃、好ましくは30～200℃であり、乾燥時間は、通常30秒～1時間、好ましくは1分～30分である。フィルム又はシートの厚みは、通常0.1～150μm、好ましくは0.5～100μm、より好ましくは1.0～80μmである。なお、フィルム又はシートを単独で得たい場合には、支持体上にフィルム又はシートを形成した後、支持体から剥離する。

【0047】硬化性組成物からなるフィルム又はシートを内層基板上に積層するには、通常、支持体付きのフィルム又はシートを、該フィルム又はシートが内層基表面に接するように重ね合わせ、加圧ラミネータ、プレス、真空ラミネータ、真空プレス、ロールラミネータなどの加圧機を使用して加熱圧着する。加熱圧着は、配線への埋め込み性を向上させ、気泡等の発生を抑えるために真空中で行うのが好ましい。加熱圧着時の温度は、通常30～250℃、好ましくは70～200℃、圧着力は、通常0.01～20MPa、好ましくは0.1～10MPa、圧着時間は、通常30秒～5時間、好ましくは1分～3時間、また、通常101.3kPa～1.3Pa、好ましくは40kPa～13Paに雰囲気圧を減圧する。

【0048】硬化性組成物を硬化させるために、通常、硬化性組成物を加熱する。窒素系硬化剤の種類に応じて適宜選択されるが、硬化させるための温度は、通常30～400℃、好ましくは70～300℃、より好ましくは100～200℃であり、硬化時間は、通常0.1～5時間、好ましくは0.5～3時間である。前記支持体付きフィルム又はシートを内層基板に積層させた場合には、前記支持体が付いたままで、硬化性組成物からなるフィルム又はシートを加熱し硬化させてもよいが、通常は前記支持体を剥がした後に硬化性組成物からなるフィルム又はシートを加熱し硬化させる。一方、前記支持体付きフィルム又はシートを内層基板に積層させた場合

は、支持体を全て除去し、該フィルム又はシートを硬化させて電気絶縁層(2)を得る。なお、支持体が導電性金属箔の場合は該金属箔を一部又は全部残して、そのまま導電体回路(2)として利用することもできる。

【0049】次いで硬化性組成物を硬化させてなる硬化物層、すなわち電気絶縁層(2)に孔を形成する。孔は、ドリル、レーザーなどの物理的処理によって形成することもできるし、前記硬化性組成物をマスキングして光で硬化させ未硬化部分を取り除く、いわゆるフォトリソグラフィーによっても形成することができる。これらビア形成方法のうち、絶縁層の特性を低下させず、より微細な孔を形成できるという観点から、炭酸ガスレーザー、エキシマレーザー、UV-YAGレーザー等のレーザーによる方法が好ましい。孔は、スルーホールおよびブラインドビアホールとして利用される。孔の底部分の内径(d1)と孔の入り口(表面)部分の内径(d0)との比率(孔径比:  $d1/d0 \times 100$  [%])は、通常40%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは65%以上である。また、d0は、通常10~250  $\mu$ m、好ましくは20~80  $\mu$ mである。この孔径比が大きいものは、絶縁層間の導通不良を起こし難く、多層回路基板としての信頼性が高い。

【0050】孔を形成した後、電気絶縁層(2)の表面には導電体回路層(2)を形成することができる。電気絶縁層(2)上に新たな導電体回路を形成する方法としては、メッキやスパッタリングによる方法などが挙げられる。メッキやスパッタリングをする前に、電気絶縁層(2)と導電体回路(2)との密着力を高めるために、電気絶縁層(2)の表面を過マンガン酸やクロム酸などの液と接触させ、あるいはプラズマ処理などを施すことができる。

【0051】本発明においては、電気絶縁層(2)および導電体回路(2)を形成して得られた基板を、新たな内層基板として、新たに電気絶縁層および導電体回路を幾層にも積層することができる。本発明の多層回路基板は、コンピュータや携帯電話等の電子機器において、CPUやメモリなどの半導体素子、その他の実装部品を実装するためのプリント配線板として使用できる。特に、微細配線を有するものは高密度プリント配線基板として、高速コンピュータや、高周波領域で使用する携帯端末の配線基板として好適である。

#### 【0052】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中、〔部〕は、特に断りのない限り〔重量部〕のことである。本実施例において行った評価方法は以下のとおりである。

#### (1) 分子量

特に断りのない限り、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算値として測定した。

#### (2) 水素化率及びカルボキシル基含有率

<sup>1</sup>H-NMRにより測定した。

#### (3) ガラス転移温度(Tg)

示差走査熱量法(DSC法)により測定した。

(4) フィラーの平均粒径は走査型電子顕微鏡にて、フィラー1000個の長径を計測してその平均を求めた。また長径10  $\mu$ mを超える粒子の割合を求めた。

(5) フィラーのアスペクト比は走査型電子顕微鏡にて、フィラー1000個の長径と短径それぞれを計測して、それらの平均を求め、次式にて求めた。

アスペクト比=(長径の平均)/(短径の平均)

(6) 低誘電率特性は、JPCA-BU01に定める誘電率測定方法に従い、比誘電率( $\epsilon$ )を測定し、 $\epsilon$ が3.3以下の場合を◎、 $\epsilon$ が3.3を超え、3.8以下の場合を○、 $\epsilon$ が3.8を超え、4.0以下の場合を△、 $\epsilon$ が4.0を超えている場合を×として評価した。

#### (7) 絶縁性

多層回路基板の2層目の電気絶縁層上に、配線間距離50ミクロン、配線幅50ミクロンの櫛形電極を形成した後、直流電圧10Vを印加した状態で、130℃、飽和水蒸気条件下に放置し、100時間後に、電気抵抗値を測定した。電気抵抗が10<sup>9</sup>オーム以上のものは◎、10<sup>8</sup>オーム以上で10<sup>9</sup>オーム未満のものは○、10<sup>8</sup>オーム未満で短絡していないものは△、短絡しているものは×と評価した。

#### (8) 難燃性の評価

コア材の両面に電気絶縁層がそれぞれ3層積層された、多層回路基板の導体が無い部分を、幅13mm、長さ100mmの短冊状に切断し、試験片を作製した。メタンガスを管の口径9.5mm、管の長さ100mmのブンゼンバーナーにて燃焼させて高さ19mmの炎に調整して、得られた試験片に着火するまで接炎した。着火後直ちに炎を外し、試験片が燃焼している時間を計測した。試験片が消炎後、直ちに再度試験片に着火するまで接炎した。2度目の着火後も直ちに炎を外し、試験片が燃焼している時間を計測した。一度目の試験片の燃焼時間と2度目の試験片の燃焼時間の合計が5秒以内のものを○、5秒を超え10秒以内のものを△、10秒を超えるものを×として評価した。

#### 【0053】実施例1

一次粒子の長径が10  $\mu$ mを超えるものが55%、長径平均17  $\mu$ m、アスペクト比1.3のポリリン酸メラミン塩300部をキシレン1020部及びシクロペンタノン680部の混合溶媒に添加し、2Lのセパラブルフラスコ中で3枚羽根攪拌翼にて攪拌して、ポリリン酸メラミン塩のスラリーを得た。得られたポリリン酸メラミン塩スラリーを乾燥させ走査型顕微鏡にて観察したところ、一次粒子は原料と同様に長径が10  $\mu$ mを超えるものが55%、長径平均17  $\mu$ m、アスペクト比1.3であった。該スラリー2000部を0.4mmのジルコニアビ

ーズを500cc充填させた容量0.6Lの横型湿式粉碎機を用いて、滞留時間18分で循環させながら120分間粉碎処理を行い微粉化ポリリン酸メラミン塩スラリーを得た。微粉化ポリリン酸メラミン塩スラリーを乾燥させ走査型顕微鏡にて観察したところ一次粒子の長径が10 $\mu$ mを超えるものが0.5%、平均長径が1.3 $\mu$ m、アスペクト比が1.6であった。

#### 【0054】比較例1

実施例1において用いた混合溶媒に代えて、キシレン1700部を用いた以外は、実施例1と同様にして粉碎処理を行い、ポリリン酸メラミン塩スラリーBを得た。ポリリン酸メラミン塩スラリーBを乾燥させ走査型顕微鏡にて観察したところ一次粒子の長径が10 $\mu$ mを超えるものが23%、平均長径が9 $\mu$ m、アスペクト比が8であった。

#### 【0055】実施例2

8-エチルーテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]ードデカー3-エンを開環重合し、次いで水素添加反応を行い、数平均分子量(Mn)=31,200、重量平均分子量(Mw)=55,800、ガラス転移点(Tg)=約140℃の水素化重合体を得た。得られたポリマーの水素化率は99%以上であった。得られた重合体100部、無水マレイン酸40部及びジクミルパーオキシド5部をt-ブチルベンゼン250部に溶解し、140℃で6時間反応を行った。得られた反応生成物溶液を1000部のイソプロピルアルコール中に注ぎ、反応生成物を凝固させマレイン酸変性水素化重合体を得た。この変性水素化重合体を100℃で20時間真空乾燥した。この変性水素化重合体の分子量はMn=33,200、Mw=68,300でTgは170℃であった。マレイン酸基含有率は25モル%であった。

【0056】前記変性水素化重合体100部、1,3-ジアリル-5-グリシジルイソシアヌレート50部、ジクミルパーオキシド5部、微粉化ポリリン酸メラミン塩スラリーA 200部、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール5部及び液状ポリブタジエン20部、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール0.1部を、キシレン40部及びシクロペンタノン25部からなる混合溶媒に溶解させてワニスを得た。

【0057】該ワニスをダイコーターを用いて、300mm角の厚さ40ミクロンのポリエチレンナフタレートフィルム(キャリアフィルム)に塗工し、その後窒素オープン中で100℃で10分間乾燥させ樹脂厚み45ミクロンのキャリアフィルム付きドライフィルムを得た。配線幅及び配線間距離が50 $\mu$ m、導体厚みが18 $\mu$ mで表面がマイクロエッチング処理された内層回路が形成された厚さ0.8mmの両面銅張り基板(ガラスファイバー及びハロゲン不含エポキシ樹脂を含有するワニスをガラスクロスに含浸させて得られたコア材)上に、前

述のキャリアフィルム付きドライフィルムを、樹脂面が内側となるようにして両面銅張り基板両面に重ね合わせた。これを、一次プレスとして耐熱ゴム製プレス板を上下に備えた真空積層装置を用いて、200Paに減圧して、温度110℃、圧着力0.5MPaで60秒間加熱圧着した。次いで、二次プレスとして、金属製プレス板で覆われた耐熱ゴム製プレス板を上下に備えた真空積層装置を用いて、200Paに減圧して、温度140℃、圧着力1.0MPaで60秒間加熱圧着した。そして、ポリエチレンナフタレートフィルムのみを剥がし、150℃の窒素オープン中に120分間放置し、内層基板上に電気絶縁層を形成した。

【0058】得られた積層板の、絶縁層部分に、UV-YAGレーザーを用いて直径30ミクロンの層間接続のビアホールを形成した。次いで上記積層板を水洗、乾燥させた後、1000Wのアルゴンプラズマに10分間さらした。次に該積層板を、銅スパッタ処理し、ビアホールの壁面及び積層板表面全面に厚さ0.1ミクロンの銅の薄膜を形成させた。この積層板表面に市販の感光性ドライフィルムを熱圧着して貼り付け、さらに、このドライフィルム上に所定のパターンのマスクを密着させ露光した後、現像してレジストパターンを得た。次にレジスト非形成部分に電解銅メッキを施し厚さ12ミクロンの電解銅メッキ膜を形成させた。次いで、レジストパターンを剥離液にて剥離除去し、レジスト形成部分の下に隠れていたスパッタ銅薄膜を塩化第二銅と塩酸混合溶液により除去して配線パターンを形成した。そして、最後に、170℃で30分間アニール処理をして回路基板を得た。

【0059】2-ジブチルアミノ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジン0.1部をイソプロピルアルコール100部に溶解させ導電体層前処理溶液を得た。前述までで得られた回路基板を、導電体層前処理溶液に室温で1分間浸漬させた後、90℃で15分間乾燥させた。この処理を施した回路基板を、前述の内層回路基板として使用し、前述同様にして絶縁層、導電体層を繰り返し形成し両面合計6層の多層回路基板を得た。評価結果を表1に示す。

#### 【0060】比較例2

微粉化ポリリン酸メラミン塩スラリーAにかえて、一次粒子の平均長径17 $\mu$ m、アスペクト比13のポリリン酸メラミン塩30部をキシレン102部、シクロペンタノン68部の混合溶媒にて15重量%に調整したポリリン酸メラミン塩スラリーを用いた以外は実施例2と同様にして多層回路基板を得た。評価結果を表1に示す。

#### 【0061】比較例3

微粉化ポリリン酸メラミン塩スラリーAにかえて、一次粒子の長径が10 $\mu$ mを超えるものが23%、長径平均9 $\mu$ m、アスペクト比8のポリリン酸メラミン塩スラリーBを用いた以外は実施例2と同様にして多層回路基板

を得た。評価結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

	誘電率	絶縁性	難燃性
実施例2	◎	◎	○
比較例2	◎	×	×
比較例3	◎	×	×

【0063】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物によれば、密着性が高く、絶縁性に優れた多層回路基板を容易に得られる。また燃焼時にハロゲン系有害物質の発生がなく、環境安全性に優れている。また、難燃性にも優れているので、この硬化性組成物を用いて得られる多層回路基板

は、コンピューターや携帯電話等の電子機器において、CPUやメモリなどの半導体素子、その他の実装部品を実装するためのプリント配線板として使用できる。特に、微細配線を有するものは高密度プリント配線基板として、高速コンピューターや、高周波領域で使用する携帯端末の配線基板として好適である。また、この硬化性組成物をガラス繊維、樹脂繊維（アラミド繊維）などに含浸させプリプレグを得ることもでき、携帯電話（2.4GHz）やITS（5.8GHz）対応のモジュール基板やアンテナ基板にも適用できる。更に、アルミナ基板に積層してビルドアップコンデンサーへも適用可能である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BK001 CE001 DE076 DE096  
DE126 DE146 DE186 DH056  
DK006 EV266 EW046 EW126  
EW136 EW146 FD050 FD136  
FD140 GQ01